

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-273477
(P2000-273477A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000.10.3)

(51) Int.Cl.⁷
C 1 0 M 105/36
// C 1 0 N 30:00

識別記号

F I
C 1 0 M 105/36

テーマコード(参考)
4 H 1 0 4

30:08

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-83867

(22) 出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 下村 裕司

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 須田 聡

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 HFC冷媒および二酸化炭素やハイドロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を可能にする冷凍機油組成物を提供すること。

【解決手段】 脂環式環および下記一般式(1)で表されるエステル基を2個有し、かつ該エステル基の2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合し、さらに該エステル基の2個の配向に関してcis一体であるcis型脂環式ジカルボン酸エステル化合物

$$-\text{COOR}^1 \quad (1)$$

(上記式中、R¹は炭素数1～30の炭化水素基を表し、各エステル基のR¹は同一でも異なってもよい。)を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式環および下記一般式 (1) で表されるエステル基を 2 個有し、かつ該エステル基の 2 個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合し、さらに該エステル基の 2 個の配向に関して *c i s* 一体である *c i s* 型脂環式ジカルボン酸エステル化合物



(上記式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、各エステル基の R^1 は同一でも異なってもよい。) を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油組成物に関し、詳しくは脂環式ジカルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のオゾン層破壊問題や地球温暖化問題の観点から、冷媒代替化や冷凍システムの高効率化が検討されている。冷媒代替化においては、*C F C* (クロロフルオロカーボン) や *H C F C* (ハイドロクロロフルオロカーボン) などの塩素含有冷媒から *H F C* (ハイドロフルオロカーボン) への切り替えが進められている。またその一方で、*H F C* 冷媒も地球温暖化問題の観点からは規制の対象となり得るため、二酸化炭素やアンモニア、ハイドロカーボンなどの自然系冷媒の適用が検討されている。

【0003】 このような冷媒代替化の動きにあわせて、代替冷媒用冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油には、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性、低吸湿性など多くの性能が要求されるため、冷媒の種類や用途によってこれら要求性能を満たすような化合物が選択される。例えば *H F C* 用冷凍機油としては、冷媒との相溶性を有するエステルやエーテル、カーボネートなどの含酸素化合物、あるいは冷媒相溶性に劣るものの潤滑性や熱・加水分解安定性に優れたアルキルベンゼンなどが使用されている。

【0004】 冷凍システムの高効率化の観点からは、冷凍機油の低粘度化が検討されている。エステル系冷凍機油としては特表平 3-505602 や特開平 3-128991 などに開示されているような脂肪族多価アルコールと脂肪酸との反応により得られるポリオールエステルが知られており、このようなエステル系冷凍機油を低粘度化する場合、原料に用いる脂肪酸のアルキル基の炭素数が小さいものを選定することは有効な手段の一つである。ところが一般に脂肪酸のアルキル基が小さくなると、得られるエステルの熱・加水分解安定性が低下するという不具合が生じる。

【0005】 熱・加水分解安定性に優れたエステル系冷凍機油としては特開平 9-221690 に開示されているような脂環式ポリカルボン酸エステルが知られている

が、このような構造を有するエステルであっても、低粘度化した場合には熱・加水分解安定性が十分であるという訳ではない。

【0006】 このように、高効率化のための低い粘性と高い熱・加水分解安定性とを両立し、同時に他の要求性能をも満たすエステル系冷凍機油は未だ開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、*H F C* 冷媒および二酸化炭素やハイドロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を可能にする冷凍機油組成物を提供することを目的としたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエステル油を含有する基油を用いることにより、各種性能に優れた冷凍機油組成物が得られることを見出した。

【0009】 すなわち、本発明は、脂環式環および下記一般式 (1) で表されるエステル基を 2 個有し、かつ該エステル基の 2 個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合し、さらに該エステル基の 2 個の配向に関して *c i s* 一体である *c i s* 型脂環式ジカルボン酸エステル化合物



(上記式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、各エステル基の R^1 は同一でも異なってもよい。) を含有することを特徴とする冷凍機油組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0011】 本発明にかかる *c i s* 型脂環式ジカルボン酸エステル化合物とは、脂環式環および下記一般式

(1) で表されるエステル基を 2 個有し、かつ該エステル基の 2 個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合し、さらに該エステル基の 2 個の配向に関して *c i s* 一体であるものである。

【0012】 $-COOR^1 \quad (1)$

(上記式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表し、各エステル基の R^1 は同一でも異なってもよい。)

ここでいう脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等が挙げられるが、シクロヘキサン環およびシクロヘキセン環が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さいこ

とからより好ましく、シクロヘキセン環は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さいことからより好ましい。

【0013】cis型脂環式ジカルボン酸エステル化合物としては、脂環式環と共に上記式(1)で表されるエステル基を2個有することが必要である。エステル基が1個である場合には冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分であるため好ましくない。また、エステル基の個数が3個以上の場合は低温流動性の観点から好ましくない。

【0014】また、上記式(1)で表される2個のエステル基は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合し、さらに該2個のエステル基の配向に関してcis一体であることが必要である。脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していない場合やtrans一体である場合には、熱・加水分解安定性が不十分であるため好ましくない。

【0015】上記式(1)におけるRは炭素数1~30、好ましくは2~24、より好ましくは3~18の炭化水素基を表すが、ここでいう炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、熱・加水分解安定性の点からアルキル基、シクロアルキル基またはアルキルシクロアルキル基であることが好ましい。

【0016】アルキル基としては、直鎖状のものであっても分枝状のものであっても良い。炭素数3~18のアルキル基としては、具体的には例えば、直鎖状または分枝状のプロピル基、直鎖状または分枝状のブチル基、直鎖状または分枝状のペンチル基、直鎖状または分枝状のヘキシル基、直鎖状または分枝状のヘプチル基、直鎖状または分枝状のオクチル基、直鎖状または分枝状のノニル基、直鎖状または分枝状のデシル基、直鎖状または分枝状のウンデシル基、直鎖状または分枝状のドデシル基、直鎖状または分枝状のトリデシル基、直鎖状または分枝状のテトラデシル基、直鎖状または分枝状のペンタデシル基、直鎖状または分枝状のヘキサデシル基、直鎖状または分枝状のヘプタデシル基、直鎖状または分枝状のオクタデシル基などが挙げられる。

【0017】これらの中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から炭素数5以上のものが好ましく、冷媒相溶性の点から炭素数18以下のものが好ましい。また、分枝状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から炭素数3以上のものが好ましく、冷媒相溶性の点から炭素数18以下のものが好ましい。

【0018】シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の点からシクロヘキシル基

が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の点から総炭素数が6以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流動性の点から総炭素数が10以下のものが好ましい。

【0019】また、cis型脂環式ジカルボン酸エステル化合物としては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個または複数個結合していても良いことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0020】本発明でいうcis型脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、上述した構造を有するものであるが、このようなエステル化合物は所定の酸成分とアルコール成分とを常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の雰囲気下または無触媒下で加熱しながらエステル化することにより調製される。ここで、熱・加水分解安定性、電気絶縁性の観点からは、無触媒下でのエステル化反応により調製することが好ましい。

【0021】cis型脂環式ジカルボン酸エステル化合物の酸成分としては、cis-シクロアルカンジカルボン酸、cis-シクロアルケンジカルボン酸またはこれらの酸無水物であって、2個のエステル基は脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合物として用いることが可能である。具体的には、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの酸無水物が開示される。このうち、調製したエステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用時における粘度の上昇を抑えるという観点からは、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸およびそれらの酸無水物が好ましく、一方長期又は過酷な条件下での使用時における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、cis-3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、cis-4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの酸無水物が好ましい。

【0022】これら、*cis*型脂環式ジカルボン酸およびその無水物の製造方法には特に制限はなく、任意の方法で得られたものが使用可能である。具体的には例えば、*cis*-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

【0023】*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物のアルコール成分としては、炭素数3~18の直鎖状のアルコール、炭素数3~18の分枝状のアルコールまたは炭素数5~10のシクロアルコールが挙げられる。具体的には、直鎖状または分枝状のプロパノール（*n*-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のブタノール（*n*-ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール等を含む）、直鎖状または分枝状のペンタノール（*n*-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のヘキサノール（*n*-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のヘプタノール（*n*-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2, 4-ジメチルペンタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のオクタノール（*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のノナノール（*n*-ノナノール、1-メチルオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、1-（2'-メチルプロピル）-3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状または分枝状のデカノール（*n*-デカノール、*iso*-デカノール等を含む）、直鎖状または分枝状のウンデカノール（*n*-ウンデカノール等を含む）、直鎖状または分枝状のドデカノール（*n*-ドデカノール、*iso*-ドデカノール等を含む）、直鎖状または分枝状のトリデカノール、直鎖状または分枝状のテトラデカノール（*n*-テトラデカノール、*iso*-テトラデカノール等を含む）、直鎖状または分枝状のペンタデカノール、直鎖状または分枝状のヘキサデカノール（*n*-ヘキサデカノール、*iso*-ヘキサデカノール等を含む）、直鎖状または分枝状のヘプタデカノール、直鎖状または分枝状のオクタデカノール（*n*-オクタデカノール、*iso*-オクタデカノール等を含む）、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノールなどが挙げられる。

【0024】エステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、例えば酸1当量に対して1.0~1.5当量、好ましくは1.05~1.2当量用いられる。

【0025】更に、上記酸成分およびアルコール成分の代わりに、当該酸成分の低級アルコールエステル及び／

又は当該アルコールの酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物を得ることも可能である。

【0026】エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属塩、スルホン酸類等が例示され、具体的に、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等が例示され、アルカリ金属塩としては、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更にスルホン酸類としては、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。その使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総量に対して、0.1~1質量%程度用いられる。

【0027】エステル化する際の温度としては150℃~230℃が例示され、通常3~30時間で反応は完了する。

【0028】エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は蒸圧下において留去し、引き続き慣用の精製方法、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理などの吸着精製処理等により、エステル化合物を精製することができる。

【0029】本発明の冷凍機油組成物における*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物の含有量には特に制限はないが、*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物の有する優れた各種性能をより引き出すことができることから、冷凍機油組成物全量基準で5質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することがさらにより好ましく、50質量%以上含有することが最も好ましい。

【0030】本発明の冷凍機油組成物において、*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、主として基油として用いられる。本発明の冷凍機油組成物の基油としては、*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物のみを用いても良いが、これに加えて、ポリオールエステルやコンプレックスエステル等の本発明で規定する*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。

【0031】酸素を含有する合成油を配合する場合の配合量には特に制限はない。しかしながら、熱効率の向上と冷凍機油の熱・加水分解安定性の両立という観点からは、*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物100重量部に対して、それ以外の酸素を含有する合成油が150重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることがより好ましい。

【0032】本発明の冷凍機油組成物は、*cis*型脂環式ジカルボン酸エステル化合物並びに必要に応じて酸素

10

20

30

40

50

を含有する合成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明の冷凍機油組成物は、添加剤未添加の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

【0033】本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルコール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0034】具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エス

ルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミンなどのアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス [ジ (クロロアルキル)] ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0035】これらのリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0036】また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

【0037】(1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有す

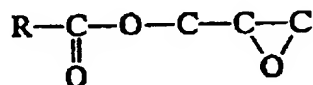
るものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

【0038】(2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

【0039】(3)グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0040】

【化1】



【0041】(上記式において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表す。)

上記式において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0042】グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジルー2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルーtert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルーメタクリレートなどが例示できる。

【0043】(4)アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキルー1,

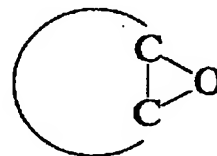
2-エポキシスチレンなどが例示できる。

【0044】(5)アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

【0045】(6)脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0046】

【化2】



【0047】脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1, 3-ジオキサナン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチルー1, 2-エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

【0048】(7)エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12～20の脂肪酸と炭素数1～8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0049】(8)エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

【0050】これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、

フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0051】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0052】また、上記リン化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0053】さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル-α-ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、または数種類組み合わせ合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

【0054】本発明の冷凍機油組成物の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度が好ましくは3～100mm²/s、より好ましくは4～50mm²/s、最も好ましくは5～40mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは1～20mm²/s、より好ましくは2～10mm²/sとすることができる。さらに、低粘度化しても熱・加水分解安定性が良好であるという本発明の冷凍機油の特徴は、40℃における動粘度が好ましくは5～35mm²/s、より好ましくは5～25mm²/s、さらにより好ましくは5～20mm²/s、最も好ましくは5～15mm²/sの場合により顕著となる。

【0055】また、本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10¹⁰Ω・cm以上、より好ましくは1.0×10¹²Ω・cm以上、最も好ましくは1.0×10¹³Ω・cm以上とすることができる。特に、密閉型冷凍機用を用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した25℃での値を表す。

【0056】本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、最も好ましくは50ppm以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用を用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【0057】また、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機または配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは0.1mg KOH/g以下、より好ましくは0.05mg KOH/g以下とすることができる。なお、本発明において、全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した全酸価の値を表す。

【0058】また、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した灰分の値を表す。

【0059】本発明の冷凍機用組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、HFC冷媒、パーフルオロエーテル類などの含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテルなどの非フッ素含有エーテル系冷媒および二酸化炭素や炭化水素などの自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0060】HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン（HFC-32）、トリフルオロメタン（HFC-23）、ペンタフルオロエタン（HFC-125）、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（HFC-134）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、1,1,1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1,1-ジフルオロエタン（HFC-152a）などのHFC、またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60～80質量%/40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40～70質量%/60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40～60質量%/60～40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/H

FC-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物（R410A）；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物（R410B）；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物（R507C）；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物（R407C）；HFC-32/HFC-125/HFC-143a=25/15/60質量%の混合物（R407E）；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物（R404A）などが挙げられる。

【0061】また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素などが挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアルカン、シクロアルカン、アルケンまたはこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパンまたはこれらの2種以上の混合物などがあげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物が好ましい。

【0062】本発明に係る冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部に対して冷凍機油組成物が好ましくは1~500重量部、より好ましくは2~400重量部である。

【0063】本発明の冷凍機油組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、あらゆる冷凍機の冷媒圧縮機の潤滑油として用いられる。使用される冷凍機としては、具体的にはルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられる。また、本発明の冷凍機油組成物は、密閉型圧縮機を有する冷凍機に特に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油組成物は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。

【0064】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明の内

容を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0065】実施例1~44および比較例1~2

以下に示す基油および添加剤を表1~12に示す通り配合し、実施例1~44および比較例1~2の試料油を調製した。得られた各試料油の性状（40℃および100℃における動粘度、全酸価）を表1~12に示す。

【0066】（基油）

基油1：cis-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、

基油2：cis-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）、

基油3：cis-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（3，5，5-トリメチルヘキシル）、

基油4：cis-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ（2，6-ジメチル-4-ヘプチル）、

基油5：cis-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、

基油6：cis-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、

基油7：cis-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸ジ（2-エチルヘキシル）、

基油8：cis-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸ジ（3，5，5-トリメチルヘキシル）、

基油9：trans-1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、

基油10：cis-1，3-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、

基油11：ペンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸および3，5，5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸（重量比=50：50）とのテトラエステル、

基油12：ペンタエリスリトールとn-ペンタン酸、n-ヘプタン酸および3，5，5-トリメチルヘキサン酸の混合脂肪酸（重量比=50：30：20）とのテトラエステル、

基油13：ビニルエチルエーテルとビニルブチルエーテルとの共重合体（エチル/イソブチル=7：1、平均分子量900）。

【0067】（添加剤）

添加剤1：フェニルグリシジルエーテル、

添加剤2：グリシジル-2，2-ジメチルオクタノエート、

添加剤3：シクロヘキセンオキシド、

添加剤4：トリクレジルホスフェート。

【0068】次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

【0069】（冷媒との相溶性試験）JIS-K-2211「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、HFC134a冷媒29gに対して各試料油を1g配合し、冷媒と試料油が0℃において相互に溶解しあ

っているか、分離または白濁しているかを観察した。得られた結果を表1～11に示す。

【0070】（絶縁特性試験）JIS-C-2101

「電気絶縁油試験方法」に準拠して、25℃における各試料油の体積抵抗率を測定した。得られた結果を表1～11に示す。

【0071】（熱・加水分解安定性試験I）含有水分量を1000ppmに調整した試料油90gをオートクレーブに秤取し、HFC134a冷媒10gと触媒（鉄、銅、アルミの各線）を封入したあと、200℃に加熱し、2週間後の試料油の外観、触媒の外観、試料油の体積抵抗率、試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表1～5に示す。

【0072】（潤滑性試験）ASTM D 2670
“FALEX WEAR TEST”に準拠して、試料油の温度100℃の条件下で、慣らし運転を1501b荷重の下に1分行った後に、2501b荷重の下に2時間試験機を運転した。各試料油について試験後のテスト*

*ジャーナル（ピン）の摩耗量を測定した。得られた結果を表1～5に示す。

【0073】（熱・加水分解安定性試験II）含有水分量を1000ppmに調整した試料油90gをオートクレーブに秤取し、HFC134a冷媒10gと触媒（鉄、銅、アルミの各線）を封入したあと、200℃に加熱し、2000時間後の試料油の外観、触媒の外観、試料油の体積抵抗率、試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表6～11に示す。

10 【0074】（熱・加水分解安定性試験III）JIS K 2540に準拠して、50ml ビーカーに試料油30gを秤取し、アルミホイルでふたをした後、回転板の取り付けられた150℃恒温槽内に静置し、7日後の試料油の外観、粘度、全酸価を測定した。得られた結果を表12に示す。

【0075】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
基油 (質量%)			1 100	2 100	3 100	4 100	5 100	
添加剤 (質量%)			-	-	-	-	-	
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.5	18.2	28.5	25.6	29.5	
	100°C(mm ² /s)		2.9	3.5	4.7	4.5	4.7	
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
相溶性			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	
体積抵抗率(Ω・cm)			2.7×10 ¹³	4.6×10 ¹³	7.4×10 ¹³	8.1×10 ¹³	8.3×10 ¹²	
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	
	触媒外観	Cu	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少	光沢減少	
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	
	体積抵抗率(Ω・cm)		5.4×10 ¹²	6.3×10 ¹²	2.2×10 ¹³	2.8×10 ¹³	3.1×10 ¹²	
	全酸価(mgKOH/g)		0.60	0.74	0.52	0.56	0.83	
FALEX試験			ピン摩耗量(mg)	22	23	25	23	22

【0076】

【表2】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
基油 (質量%)			6 100	7 100	8 100	1 99.8	1 99.0
添加剤 (質量%)			-	-	-	1 0.2	4 1.0
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.8	18.9	29.5	12.4	12.4
	100°C(mm ² /s)		2.8	3.6	4.7	2.8	2.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
相溶性			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			3.1×10 ¹²	6.1×10 ¹²	6.3×10 ¹²	2.5×10 ¹³	2.1×10 ¹³
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	光沢減少	光沢減少	光沢減少	変化なし	光沢減少
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.1×10 ¹¹	4.8×10 ¹¹	3.8×10 ¹¹	1.0×10 ¹⁰	1.2×10 ¹¹
	全酸価(mgKOH/g)		0.51	0.55	0.64	0.03	0.75
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)		20	24	22	22	9

【0077】

【表 3】

			実施例 11	実施例 12	実施例 13
基油 (質量%)			2 49.9	2 49.9	2 49.9
基油 (質量%)			11 49.9	12 49.9	13 49.9
添加剤 (質量%)			2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		43.5	25.0	42.1
	100°C(mm ² /s)		6.0	4.7	5.8
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			1.0×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.2×10 ¹³	2.5×10 ¹³	1.5×10 ¹³
	全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01
FALEX試験	ピン摩耗量(mg)		13	14	13

【0078】

【表 4】

		実施例 14	実施例 15	実施例 18
基油 (質量%)		2 49.9	2 49.9	2 49.9
基油 (質量%)		11 49.9	12 49.9	13 49.9
添加剤 (質量%)		3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)	43.5	25.0	42.1
	100°C(mm ² /s)	6.0	4.7	5.8
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01
相溶性		相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)		1.0×10 ¹⁴	2.8×10 ¹⁴	1.0×10 ¹⁴
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観		変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.5×10 ¹³	3.3×10 ¹³
	全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01
FALEX試験		ピン摩耗量(mg)	13	14

【0079】

【表5】

		比較例 1	比較例 2
基油 (質量%)		9 100	10 100
添加剤 (質量%)		-	-
動粘度	40°C(mm ² /s)	12.0	11.8
	100°C(mm ² /s)	2.7	2.6
全酸価(mgKOH/g)		0.00	0.00
相溶性		相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)		1.5×10 ¹³	1.0×10 ¹³
熱・加水分解安定性試験 I	試料油外観		変化なし
	触媒外観	Cu	光沢減少
		Fe	一部黒化
		Al	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.0×10 ¹⁰
	全酸価(mgKOH/g)		0.86
FALEX試験		ピン摩耗量(mg)	22

【0080】

【表6】

			実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
基油 (質量%)			1 99.8	2 99.8	3 99.8	4 99.8	5 99.8
添加剤 (質量%)			1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2	1 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.4	18.2	28.5	25.6	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.8	3.5	4.7	4.5	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			2.5×10 ¹³	1.0×10 ¹³	2.5×10 ¹³	3.0×10 ¹³	3.5×10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		4.2×10 ¹²	3.5×10 ¹²	4.0×10 ¹²	2.2×10 ¹²	1.0×10 ¹²
	全酸価(mgKOH/g)		0.95	0.85	0.92	0.80	0.88

【0081】

【表7】

			実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
基油 (質量%)			1 99.8	2 99.8	3 99.8	4 99.8	5 99.8
添加剤 (質量%)			2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.5	18.2	28.5	25.6	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.9	3.5	4.7	4.5	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			7.0×10 ¹²	1.2×10 ¹³	3.0×10 ¹³	3.0×10 ¹³	3.4×10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		3.6×10 ¹¹	2.8×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.5×10 ¹²
	全酸価(mgKOH/g)		0.35	0.33	0.28	0.35	0.30

【0082】

【表8】

			実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
基油 (質量%)			1 99.8	2 99.8	3 99.8	4 99.8	5 99.8
添加剤 (質量%)			3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.5	18.2	28.5	25.6	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.9	3.5	4.7	4.5	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			7.5×10 ¹²	1.5×10 ¹³	3.2×10 ¹³	3.0×10 ¹³	3.0×10 ¹³
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		3.3×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.2×10 ¹³	1.2×10 ¹³	1.0×10 ¹²
	全酸価(mgKOH/g)		0.34	0.38	0.35	0.30	0.35

【0083】

【表9】

			実施例 32	実施例 33	実施例 34
基油 (質量%)			6 99.8	7 99.8	8 99.8
添加剤 (質量%)			1 0.2	1 0.2	1 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.8	18.9	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.8	3.6	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			1.0×10 ¹²	1.2×10 ¹²	1.5×10 ¹²
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.1×10 ¹¹	5.0×10 ¹¹	3.0×10 ¹¹
	全酸価(mgKOH/g)		0.95	1.00	1.02

【0084】

【表10】

			実施例 35	実施例 36	実施例 37
基油 (質量%)			6 99.8	7 99.8	8 99.8
添加剤 (質量%)			2 0.2	2 0.2	2 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.8	18.9	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.8	3.6	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			1.2×10 ¹²	1.5×10 ¹²	1.0×10 ¹²
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.4×10 ¹¹	7.6×10 ¹¹	2.8×10 ¹¹
	全酸価(mgKOH/g)		0.50	0.44	0.38

【0085】

【表 1 1】

			実施例 38	実施例 39	実施例 40
基油 (質量%)			6 99.8	7 99.8	8 99.8
添加剤 (質量%)			3 0.2	3 0.2	3 0.2
動粘度	40°C(mm ² /s)		12.8	18.9	29.5
	100°C(mm ² /s)		2.8	3.6	4.7
全酸価(mgKOH/g)			0.01	0.01	0.01
相溶性			相溶	相溶	相溶
体積抵抗率(Ω・cm)			1.0×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.2×10 ¹²
熱・加水分解安定性試験Ⅱ	試料油外観		変化なし	変化なし	変化なし
	触媒外観	Cu	変化なし	変化なし	変化なし
		Fe	変化なし	変化なし	変化なし
		Al	変化なし	変化なし	変化なし
	体積抵抗率(Ω・cm)		1.0×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	1.0×10 ¹¹
	全酸価(mgKOH/g)		0.38	0.35	0.35

【0086】

【表 1 2】

		実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44
(A)		1	2	6	7
(質量%)		100	100	100	100
添加剤		—	—	—	—
(質量%)		—	—	—	—
動粘度	40°C(mm ² /s)	12.8	18.9	12.5	18.2
	100°C(mm ² /s)	2.8	3.6	2.9	3.5
全酸価(mgKOH/g)		0.01	0.01	0.01	0.01
熱・加水分解安定性試験Ⅲ	試料油外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	40°C動粘度(mm ² /s)	14.3	20.4	18.8	24.7
	全酸価(mgKOH/g)	4.02	3.76	1.50	1.24

【0087】表 1～12 に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油組成物である実施例 1～44 の試料油は、HFC 冷媒と共に用いた場合に、動粘度、冷媒相溶性、電気絶縁性、耐加水分解性、熱安定性および潤滑性を有する。

滑性の全ての性能がバランスよく優れていた。

【0088】また、表 6～11 に示した結果から明らか
なように、添加剤としてグリシジルエステル型エポキシ
化合物または脂環族エポキシ化合物を用いた場合には、
より熱・加水分解安定性に優れることが分かった。

【0089】さらに、シクロヘキサン環を有するエステ
ル化合物を含有する実施例 41、42 の試料油とシクロ
ヘキセン環を有するエステル化合物を含有する実施例 4
3、44 の試料油とを熱・加水分解安定性試験 III にお *

* いて比較すると、前者は粘度上昇が小さく、後者は全酸
価の上昇が小さいことが分かる。

【0090】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の冷凍機油
組成物によれば、HFC 冷媒および二酸化炭素やハイド
ロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑
性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に
優れるとともに冷凍システムの高効率化を達成すること
が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 1 0 N 40:30

(72) 発明者 平野 裕之

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

※ F ターム (参考) 4H104 BB33A EB02 LA04 LA13

LA20 PA20

※